

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-252056

(43)公開日 平成6年(1994)9月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205				
21/28	B	7376-4M		
21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 6 1 P

審査請求 有 請求項の数4 OL (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-35071

(22)出願日 平成5年(1993)2月24日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 落合 幸徳

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株

式会社内

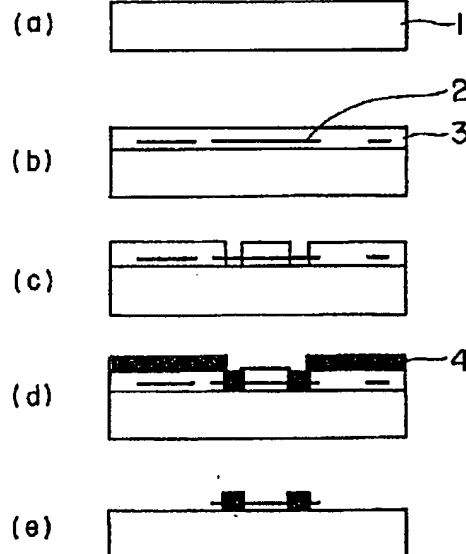
(74)代理人 弁理士 岩佐 義幸

(54)【発明の名称】 微細物質の固定ならびに電極形成法

(57)【要約】

【目的】 本発明は微細な物質の一部に他の材料を付着させる、基板上に固定する、さらに電極を作製することを目的とする。

【構成】 目的とする微細な線状物質2、例えばカーボンナノチューブをレジスト3中に分散し基板1上に塗布する。次に、微細線状物質の分散の程度や方位に併せて設計したパターンでレジストを感光し現像する。その後、必要に応じて選んだ材料4を堆積させ、微細線状物質に材料を付着させる。付着させた材料を適当に選べば微細線状物質と基板を良好に固定することができる。また材料が導電性ののであれば電極を形成することができる。必要があれば、リフトオフ法により試料と材料のみを基板上に残すことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】微細な線状物質の一部に他の材料を付着させたり、微細な線状物質の一部を基板に固定したり、微細な線状物質の一部に電極を付ける方法において、前記線状物質を拡散させたレジストを基板上に塗布し、前記レジストを露光、現像し、電極または固定用材料を付着する、ことを特徴とする方法。

【請求項2】微細な線状物質の一部に他の材料を付着させたり、微細な線状物質の一部を基板に固定したり、微細な線状物質の一部に電極を付ける方法において、前記線状物質を拡散させた溶媒を基板上に塗布し、前記溶媒を蒸発させ、レジストを塗布し、前記レジストを露光、現像し、電極または固定用材料を付着する、ことを特徴とする方法。

【請求項3】微細な線状物質の一部に他の材料を付着させたり、微細な線状物質の一部を基板に固定したり、微細な線状物質の一部に電極を付ける方法において、前記線状物質を拡散させた膜形成用溶液を基板上に塗布して膜を形成し、レジストを塗布し、前記レジストを露光、現像してパターンを形成し、エッチングにより前記パターンを前記膜に転写し、電極または固定用材料を付着する、ことを特徴とする方法。

【請求項4】リフトオフにより前記レジスト上の材料を除去することを特徴とする請求項1、2または3記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、微細な物質の一部に他の材料を付着させ、また基板上に固定し、さらに電極を形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術および解決すべき課題】微細な物質の位置を固定するためには種々の方法がとられてきた。固定された物質の電気的測定を行うために、物質に電流を流したり電圧を加えたりするためには電極を取付けなければならない。電極の取付け方は物質の大きさや性状により種々の方法がとられている。しかしながら、物質の長さが数 $\mu\text{m}$ もしくはそれ以下に短くなり、太さもマイクロメートルからナノメートルの大きさとなると、物質の方向や位置を、その物質を作製した後で制御することは極めて困難となる。そのため、それらの材料を基板上に固定し電極を取り付けることはなかなか困難となる。

【0003】本発明の目的は、長さや太さが数十 $\mu\text{m}$ から数 $\text{nm}$ 程度の試料を基板上に密着性良く固定し、さらに形成が容易なプロセスでかつ接触抵抗の小さい電極を

形成する方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、微細な線状物質の一部に他の材料を付着させたり、微細な線状物質の一部を基板に固定したり、微細な線状物質の一部に電極を付ける方法において、前記線状物質を拡散させたレジストを基板上に塗布し、前記レジストを露光、現像し、電極または固定用材料を付着する、ことを特徴とする。

【0005】また本発明は、微細な線状物質の一部に他の材料を付着させたり、微細な線状物質の一部を基板に固定したり、微細な線状物質の一部に電極を付ける方法において、前記線状物質を拡散させた溶媒を基板上に塗布し、前記溶媒を蒸発させ、レジストを塗布し、前記レジストを露光、現像し、電極または固定用材料を付着する、ことを特徴とする。

【0006】さらに本発明は、微細な線状物質の一部に他の材料を付着させたり、微細な線状物質の一部を基板に固定したり、微細な線状物質の一部に電極を付ける方法において、前記線状物質を拡散させた膜形成用溶液を基板上に塗布して膜を形成し、レジストを塗布し、前記レジストを露光、現像してパターンを形成し、エッチングにより前記パターンを前記膜に転写し、電極または固定用材料を付着する、ことを特徴とする。

## 【0007】

【作用】本発明においては、物質はレジスト中または溶媒中または膜形成用溶液中に分散し基板上に塗布される。溶媒中もしくは膜形成用溶液中に分散させて塗布した場合は、その後レジストを塗布する。レジスト塗布後、物質の大きさ、分散の程度に応じて設計したパターンを露光する。レジストはポジ型でもネガ型でも使用できる。現像後、物質を基板に固定するための材料を堆積させる。物質は堆積材料で覆われ基板に固定される。このとき堆積材料が導体であれば電極となる。必要に応じてリフトオフすることにより不要な部分の堆積物を取り除くことができる。

## 【0008】

【実施例】図1は、物質をレジスト中に分散させる場合の実施例を説明するための各工程ごとの断面図である。

【0009】図1(a)に示すように、まず、基板1を用意する。基板としては、微細線状物質を固定するための目的の場合には特に種類を選ばない。微細線状物質の電気測定または光学測定等が必要な場合は、それに応じて基板の伝導度や光透過係数が最適な基板を選択する。例えば室温で測定するためには常温で絶縁体のもの、例えばガラス、半絶縁性半導体基板を用いる。また高周波特性を測定するためには誘電率の小さい材料、例えば $\text{SiO}_2$ 、や雲母などを選択すると良い。光特性も同時に計測したい場合は、石英その他の材料を用いることができる。また高温測定する場合にも、石英基板は有効である。低温で電気測定をする場合は、半導体を基板に用い

ることもできる。

【0010】次に、図1(b)に示すように、微細線状物質2を、レジスト3中に分散し基板1に塗布する。微細線状物質としては、電極の形成しにくい微小な材料、例えばカーボンナノチューブなどを分散させる。レジスト3は電子ビーム露光用、紫外線露光用などの種類を使い分ける。レジストは、ポジ、ネガどちらのタイプでもよい。膜厚の均一性が必要な場合は、スピンコーティングする。その後、レジスト3に必要なプリベーク等の処理を施す。レジストを塗布した後の微細線状物質2の分散の程度や方位を測定し、それに併せて固定や電極付け等に適したパターンを設計する。例えばカーボンナノチューブは直径は数nmから数十nmであるが、長さは1~2μmほどある。そこで、最も簡単なパターンとしては間隔1μmの溝状のパターンを形成し、その溝パターンに続けて電極パターンを形成する。

【0011】それらのパターンを、図1(c)に示すように、光露光法や電子ビーム露光法などで露光し、その後レジスト3を現像する。次に、図1(d)に示すように、目的に応じた材料4を蒸着などで付着させる。材料4には、電気測定のためには金、銀、白金、タングステン、アルミニウムなどの金属を用いる。材料の付着性が悪い場合は導電性高分子などを用いることもできる。固定のみを目的とする場合は、材料4としてふっ化物、塩化物などの塩や高分子などを用いることができる。次に、図1(e)に示すように、リフトオフ法によりレジスト3を除去することによりレジスト上部の材料4を除去する。この作業で微細線状物質2の一部に他の材料4が付着するとともに微細線状物質は基板1に固定される。材料4として導伝体を用いた場合は、材料は微細線状物質の電極となる。

【0012】図2は、分散媒を用いた場合の実施例を示す断面図である。分散媒としては、アルコール、アセトンなどを用いることができる。まず図2(a)に示すように、基板1を用意し、次に図2(b)に示すように、微細線状物質2をアルコールなどに分散し基板1に塗布する。微細線状物質2が適当な間隔で基板1上に残り、分散媒は蒸発してなくなる。その後図2(c)に示すように、レジスト3を塗布し、続いて図1において説明したようにパターンを形成する。次に図2(d)に示すよ

うに、露光、現像して、続いて図2(e)に示すように、材料4を付着させる。最後に図2(f)に示すように、リフトオフにより微細線状物質2を基板1上に固定し、または電極を作製することができる。

【0013】図3は、膜形成用溶液に物質を分散させて基板上に塗布する実施例を説明するための断面図である。

【0014】まず図3(a)に示すように、基板1を用意し、続いて図3(b)に示すように、微細線状物質2を分散させた膜形成用ポリイミドの溶液を塗布し、膜5を形成する。次に図3(c)、(d)に示すように、膜5上にレジスト3を塗布し、露光、現像してパターンを形成する。続いて図3(e)に示すように、レジスト3に形成したパターンをエッチングより下層の膜5に転写する。次に図3(f)に示すように、材料4を付着させる。最後に図3(g)に示すように、リフトオフにより、膜5および膜5上のレジストを除去し、試料2を基板1上に固定または電極を作製することができる。この2層膜法は露光時に電子ビームや紫外線を膜5に照射したくない場合に有効である。

【0015】

【発明の効果】本発明により極微細な試料、例えばカーボンナノチューブを容易に基板上に固定することができる。さらに付着する材料および基板を適当に選べば電極作製が行え、電気測定や光学的測定が行える。本発明の方法は従来の半導体製造プロセスと互換性がある。よって、極微細な構造物の電氣的、光学的に特異な物性を電子デバイスとして利用するための基本構造にもなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す工程ごとの断面図である。

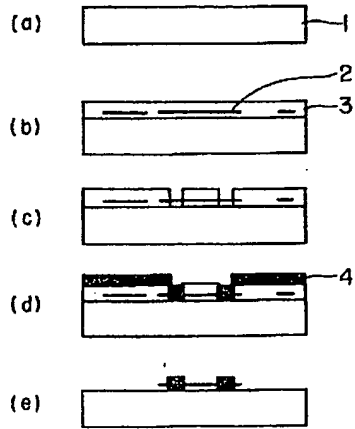
【図2】本発明の一実施例を示す工程ごとの断面図である。

【図3】本発明の一実施例を示す工程ごとの断面図である。

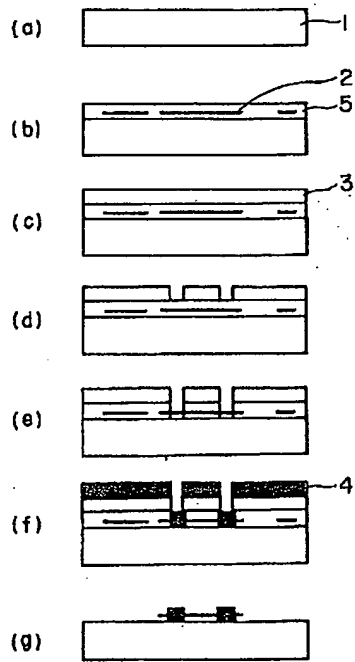
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 微細線状物質
- 3 レジスト
- 4 電極または固定用材料

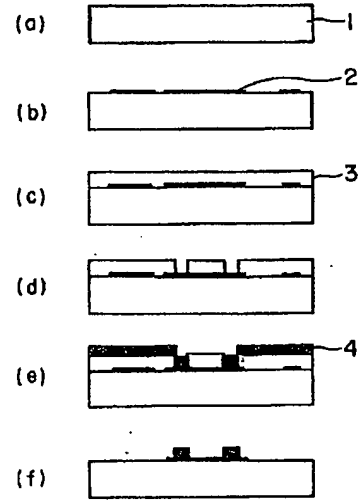
【図1】



【図3】



【図2】



English  
of Ref.2

Japanese Open-Laid Publication Number: 06-252056

Date of publication of application: 09.Sep.1994

Application number: 05-035071

Date of filing: 24.Feb.1993

Applicant: Nippon Electric Corporation (NEC)

Inventor: Yukinori OCHIAI

Representative: Patent Attorney Yoshiyuki IWASA

Title of the Invention: FIXATION OF MINUTE SUBSTANCE AND  
FORMATION OF ELECTRODE

[ABSTRACT]

[PURPOSE] To attach another material on a part of minute substance and  
to fix it on a substrate and further to form an electrode.

[CONSTITUTION] A minute linear substance 2 as an object, for example,  
carbon nanotubes are dispersed in a resist 3 and spread over a substrate1. Next,  
the resist is exposed to light by using a pattern which is designed according to  
degree or orientation of dispersion of the minute linear substance and then  
developed. After that, a material 4 selected according to the need is deposited  
and attached to the minute linear substance. If the attached material is selected  
properly, the minute linear substance can be well fixed to the substrate. Also, if  
the material is conductive, electrode can be formed. If necessary, only a sample  
and the material can be left on the substrate by lift-off method.

## **[CLAIMS]**

**[Claim 1]** In a method of adhering another material to a part of minute linear substance, fixing a part of minute linear substance on a substrate, or attaching an electrode to a part of minute linear substance, said method characterized by applying a resist diffused said minute linear substances on said substrate, exposing and developing said resist, and attaching said electrode or an anchoring material.

**[Claim2]** In a method of adhering another material to a part of minute linear substance, fixing a part of minute linear substance on a substrate, or attaching an electrode to a part of minute linear substance, said method characterized by applying a solvent diffused said minute linear substances on said substrate, evaporating said solvent, applying a resist, exposing and developing said resist, and attaching said electrode or an anchoring material.

**[Claim3]** In a method of adhering another material to a part of minute linear substance, fixing a part of minute linear substance on a substrate, or attaching an electrode to a part of minute linear substance, said method characterized by applying a film forming solution diffused said minute linear substances on a substrate to form a film, applying a resist, exposing said resist, forming a pattern by developing, transcribing said pattern on said film by etching, and attaching said electrode or an anchoring material.

**[Claim4]** The method according to claim 1, 2 or 3, wherein said material on said resist is removed by lift-off method.

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Industrial Application]** The present invention relates to a method of adhering another material to a part of minute substance, fixing a part of said minute substance on a substrate, and further forming an electrode.

**[0002]**

**[Prior Art and Problem to be solved]** Various methods have been used to fix the location of minute substance. In order to perform the electric measurement of the fixed material, an electrode must be attached to flow a current to said material or to apply voltage to said material. Various methods depending on the size and shape of said material are used to attach the electrode. However, in the case that the length of the material is several micro meters ( $\mu\text{m}$ ) or shorter and its thickness is micrometer order to nanometer order, it is quite difficult to control the direction and location of the material after producing said material. Therefore, it becomes quite difficult to fix the material on a substrate and to attach an electrode.

**[0003]** The purpose of the present invention is to present a method for fixing a sample having several tens of  $\mu\text{m}$  to several nm in length and thickness on a substrate fitly and further for forming a small electrode with small contact resistance by easy forming processes.

**[0004]**

**[Means for Solving the Problem]** The present invention is characterized in that, in a method of adhering another material to a part of minute linear substance, fixing a part of minute linear substance on a substrate, or attaching an electrode to a part of minute linear substance, such method comprises the steps of

applying a resist diffused said minute linear substances on a substance, exposing and developing said resist, and attaching an electrode or an anchoring material.

[0005] In addition, the present invention is characterized in that, in a method of adhering another material to a part of minute linear substance, fixing a part of minute linear substance on a substrate, or attaching an electrode to a part of minute linear substance, said method comprises the steps of applying a solvent diffused said minute linear substances on said substrate, evaporating said solvent, applying a resist, exposing and developing said resist, and attaching said electrode or an anchoring material.

[0006] Furthermore, the present invention is characterized in that, in a method of adhering another material to a part of minute linear substance, fixing a part of minute linear substance on a substrate, or attaching an electrode to a part of minute linear substance, said method comprises the steps of applying a film forming solution diffused said minute linear substances on a substrate to form a film, applying a resist, exposing said resist, transcribing a pattern by developing, forming said pattern on said film by etching, and attaching said an electrode or an anchoring material.

[0007]

[Function] In the present invention, said material is dispersed in said resist, solvent or film forming solution, and is applied on the substrate. If said material is dispersed in the solvent or film forming solution and is applied, the resist is applied after that. After applying said resist, there is exposed a designed pattern depending on the size of the material and degree of said dispersion. A negative type or positive type can be used as said resist. After



development, said material to adhere said material on said substrate is deposited on said substrate. Said material is covered with the deposition material to be fixed. If said deposition material is conductor, it becomes electrode. Depending on necessity, the deposition material on the undersigned portion can be removed by lift-off method.

[0008]

[Embodiment] Fig. 1 is a cross sectional view at each process to explain the embodiment to disperse the material in the resist.

[0009] As shown in the Fig. 1(a), substrate 1 is prepared. Any type of substrate can be available for the purpose of only fixing minute linear substance. If electrical measurement or optical measurement etc. is needed, the optimum substrate on light transmission coefficient and good conductivity is selected depending on the condition. For example, to measure at room temperature, the materials being insulator at ordinary temperature, for example a glass or semi-insulating semiconductor substrate is used. For example, SiO<sub>2</sub> or mica having small dielectric constant is preferable for measurement of high frequency property. Quartz or other materials can be used in the case that optical property is also measured at the same time. Furthermore, in the case of pyrometry, quartz substrate is preferable. In the case of electrical measurement at low temperature, semiconductor can be used as a substrate.

[0010] Next, as shown in Fig. 1(b), minute linear substance 2 is dispersed in resist 3 and is applied to substrate 1. As said minute linear substance, for example, carbon nanotube etc. which do not form electrode with ease is dispersed. Said resist 3 is chosen property for electron beam exposure, ultraviolet-rays

exposure and so on. A positive or negative type is available for the resist. In the case that uniformity of the film thickness is needed, spin coating is carried out. After that, said resist 3 is pre-baked etc. if necessary. After the resist is applied, the degree of dispersion of minute linear substance 2 and its direction are measured and depending on the conditions, the pattern suitable for fixation and electrode attachment is designed. For example, carbon nanotube has a few nm to several tens of nm in diameter and 1 to 2  $\mu\text{m}$  in length. Thus, the groove-like pattern with 1  $\mu\text{m}$  interval is formed as the most simple pattern and the electrode pattern is formed next to the groove-like pattern.

[0011] As shown in Fig. 1(c), said pattern is exposed by optical exposure method or electron beam exposure method etc. and then, said resist 3 is developed. Next, as shown in Fig. 1(d), the material 4 according to the purpose is adhered by vapor deposition etc. In the case of electric measurement, metal of gold, silver, platinum, tungsten or aluminum etc. is used for the material 4. A conductive macromolecule etc. can be used if the material cannot adhere well. If the purpose is only fixing, fluoride and salt such as chloride, and macromolecule etc. can be used as material 4. Next, as shown in Fig. 1(e), the material 4 of the upper part of said resist is removed by removing said resist 3 by lift-off method. While other material 4 adheres to a part of minute linear substance 2, minute linear substance is fixed to said substrate 1 by this operation. Said material becomes electrode of minute linear substance if conductor is used as the material 4.

[0012] Fig. 2 is a cross sectional view showing the embodiment of the case that disperse medium is used. Alcohol and acetone etc. can be used as said disperse medium. First, as shown in Fig. 2(a), substrate 1 is prepared, and next,

as shown in Fig. 2(b), minute linear substance 2 is dispersed in alcohol etc, and it is applied to the substrate 1. Said minute linear substance 2 remains on the substrate 1 with appropriate interval, and the disperse medium evaporates away. After that, as shown in Fig. 2(c), the resist 3 is applied and the pattern is formed as described in the case of Fig. 1. Then, exposure and development are performed as shown in Fig. 2(d), and successively the material 4 is adhered as shown in Fig. 2(e). Finally, as shown in Fig. 2(f), the minute linear substance 2 is fixed on the substrate 1 by lift-off method, and as a result the electrode is formed.

[0013] Fig. 3 is a cross sectional view to explain an embodiment of dispersing the material in the film forming solution and applying the solution to the substrate.

[0014] First, as shown in Fig. 3(a), substrate 1 is prepared, and continuously, solution of polyimide dispersed minute linear substance is applied to form the film 5 as shown in Fig. 3(b). Next, as shown in Fig. 3(c) and 3(d), the resist 3 is applied on said film 5, and the pattern is formed by exposing and developing. And then, as shown in Fig. 3(e), said pattern formed on said resist 3 is transcribed on lower layer film 5 by etching. Next, material 4 is adhered as shown in Fig. 3(f). Finally, as shown in Fig. 3(g), film 5 and resist on said film 5 are removed by lift-off method, and the material 2 is fixed on substrate 1 and an electrode can be produced. This two-layer-film method is efficient in the case that the if film 5 must not irradiated by electron beam or ultraviolet ray when exposing.

[0015]

[Effect of the Invention]	According to the present invention, minute sample,
---------------------------	--

for example carbon nanotube, can be fixed on a substrate with ease.

Furthermore, if suitable material to be adhered and substrate are chosen appropriately, an electrode can be produced, and electric measurement and optical measurement can be performed. The present invention method is compatible with conventional process of semiconductor production. Therefore, the present invention provides a basic structure of ultrafine construction to utilize the electrical and optical peculiarity as electric device.

#### **[Brief Description of Drawings]**

**[Figure 1]** A cross sectional view to explain the process showing an embodiment of the present invention.

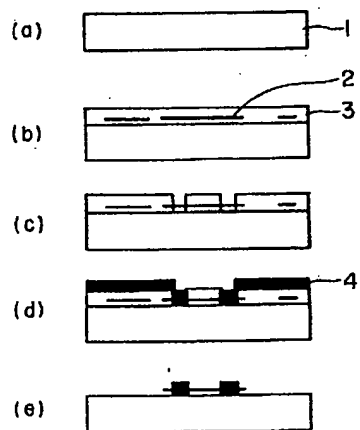
**[Figure 2]** A cross sectional view to explain the process showing an embodiment of the present invention.

**[Figure 3]** A cross sectional view to explain the process showing an embodiment of the present invention.

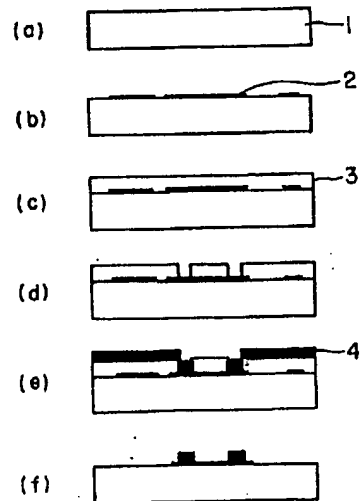
#### **[Description of Notations]**

- 1** substrate
- 2** minute linear substance
- 3** resist
- 4** electrode or anchoring material

【Fig.1】



【Fig.2】



【Fig.3】

